



⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭57-185349

⑫ Int. Cl.³
C 08 L 77/00
C 08 K 3/16

識別記号
CAM

庁内整理番号
6820-4J
6911-4J

⑬ 公開 昭和57年(1982)11月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 包装用ポリアミドフィルム

大津市園山1丁目1番1号東レ
株式会社淀賀事業場内

⑮ 特 願 昭56-54372

⑯ 発 明 者 吉井俊哉

⑰ 出 願 昭56(1981)4月13日

大津市園山1丁目1番1号東レ
株式会社淀賀事業場内

⑱ 発 明 者 阿部晃一

⑲ 出 願 人 東レ株式会社

大津市園山1丁目1番1号東レ

東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

株式会社淀賀事業場内

⑳ 発 明 者 河上憲市

明 細 書

1 発明の名称 包装用ポリアミドフィルム

2 発明の背景技術

少なくとも一層膜の金属ヘロゲン化合物を主成分とし、その膜厚が0.1μm以下である包装用ポリアミドフィルム。

3 発明の課題を説明

本発明は、金属ヘロゲン化合物を含有するガス透過性の小さい包装用ポリアミドフィルムに関するものである。

ポリイソブレン、ポリヘキサメチレンアジペートなどのポリアミドからなるフィルムは、引張強度、弾性率、耐熱性など優れた特性を有しており、しかも酸素などのガス透過性が小さいため食品包装などに広く用いられている。しかしながら、食品などの保存期間をさらに長くするため、酸素透過性をより一層小さくすることが要求されている。

従来、このような要求に対応するため、ポリイソブレンに代わるような低酸素透過性の

小さいポリイソブレンをポリアミドフィルムに添加したフィルムや、低酸素透過性の小さいポリイソブレンをエチレン-酢酸ビニル共重合体の可成化物をポリアミドに複合重合したフィルムが知られているが、かかるフィルムは、フィルムが厚くなり、バレル加工と呼ばれる高圧加工処理を行なつた場合、フィルムが白化したり、割れたりするだけでなく、酸素などのガス透過性が大きくなってしまうという欠点がある。

また、かかるフィルムは、それを製造する際に原料ポリイソブレン、複合時の操作が必要となる生産性が著しく悪くなるという欠点がある。

本発明の目的は、上記従来技術の欠点を解消し、包装用フィルムとしてポリアミドフィルムが有している有用な特性、すなわち、耐熱性、弾性率、透明性、印刷適性、ラミネート適性などを損うことなく、酸素、窒素、水蒸気、ヘリウム、アルゴンなどのガス透過性を小さく、具体的に低酸素透過性の小さいポリアミドフィルムとして下ガス透過性を小さくした包装用ポリアミドフィルムを提供する

とするものである。

すなわち 本発明以上記述した組成物の、次の組成、すなわち、少なくとも一種の金属ヘロゲン化物を、10~130重量部含有せしめた樹脂用ポリアクリドフィルムを形成するものである。

本発明において、ポリアクリドに含有せしめる金属ヘロゲン化物の含有量は、10重量部以上、好ましくは40重量部以上でないと、ガス透過性を小さくする効果は限られる。また、含有量が130重量部を超えるとガス透過性が急激に大きくなる。2種以上の金属ヘロゲン化物を含有せしめる場合は、その合計含有量が上記範囲を満足するようにする必要がある。

本発明において、ポリアクリドに含有せしめる金属ヘロゲン化物とは、次の元素からなる化合物をいう。

すなわち、金属とは元素周期表の1A~4A族、10~12族、d族の中から任意に選ばれた元素であり、ヘロゲンとは元素周期表のp族の中から

11557-185349 (2)
任意に選ばれた元素である。

本発明で含有せしめる金属ヘロゲン化物の中で好ましいものは、次の特徴を有するものである。すなわち、

(1) 金属ヘロゲン化物を形成する金属のうち、少なくとも一つの金属の第一イオン化ポテンシャルが1.0eV以下であるもの。

(2) 金属ヘロゲン化物を形成する金属が、1A族のみから成る場合は、少なくとも一つの金属のイオン化ポテンシャルが1.0eV以下であるもの。

本発明で含有せしめる金属ヘロゲン化物の代表例としては、次に示すようなものがあるが、もちろんこれに限られるわけではない。

(1) 塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、硫化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、硫化カルシウム、塩化ストロンチウム、

(2) 塩化リチウム、臭化リチウム、硫化リチウム、

(3) 塩化コバルト、塩化銅、塩化亜鉛、臭化コ

バルト、臭化亜鉛、塩化ニッケル、

(4) 塩化ベリリウム、塩化ランタン、塩化マリウム、塩化セリウム、塩化タングム、

(5) 臭化銀、塩化マンガン、

(6) 塩化カルシウムカリウム、塩化アルミニウムナトリウム、塩化マグネシウムナトリウム、

また、2種類以上の金属ヘロゲン化物を含有せしめる場合は、任意の組み合わせで選択して用いられる。

本発明で用いるポリアクリドとしては、アイロン6、アイロン46、アイロン11、アイロン12などの腐防膜ポリアクリド、および、それらの混合物、そしてポリヘキサメチレンイソフタレート、ポリヘキサメチレン（イソフタレート/テレフタレート）混合物、ポリメタクリレンアジペート、ポリメタクリレン/ベロニレンアジペートなどの芳香族ポリアクリドが挙げられる。特に好ましいポリアクリドとしては、アイロン6、アイロン46、アイロン4/46混合物（重量比が95/5~80/20の範囲のもの）、ポ

リヘキサメチレンイソフタレート、ポリメタクリレンアジペートなどをとる。もちろんこれらは単独で用いてもよいし、また3成分以上をブレンドしたもの、例えば、アイロン6とポリメタクリレンアジペートのブレンドのように、腐防膜ポリアクリドと芳香族ポリアクリドをブレンドして用いてもよい。

本発明のフィルムの特徴としては、単層フィルム、二層フィルム、二層以上フィルムといずれでもつてもよいが、特に二層フィルムが好ましい。なお、本発明のフィルムは、他の基板上に形成されたフィルムでもつてもよい。

次に本発明フィルムの特徴的な点について説明するが、必ずしもこれに限定されるものではない。

ポリアクリドに金属ヘロゲン化物を含有せしめる方法としては、ポリアクリドの重合液、重合中、あるいは重合後に金属ヘロゲン化物を添加してもよい。あるいはポリアクリドのベラゲーマスターに金属ヘロゲン化物を混合してもよい。

また、ポリアクリドベラゲーマスターあるいは

次にポリアミドとしてアイロン4を用いた場合の一例を説明する。アイロン4に金属ヘロゲン化合物を所定量だけ添加した磁気物を、240〜300℃でシート状に延展押出し、これを30〜80℃に冷却して固化せしめ、延展押フィルムを作る。次に延展押フィルムを30〜140℃に加熱し、延展速度 $10^{-1} \sim 10^{-6}$ /分で長手方向に2.5〜4.5倍に延伸する。この一回延伸フィルムを60〜140℃に加熱し、延展速度 $1 \times 10^{-1} \sim 4 \times 10^{-6}$ /分で短方向に3.0〜5.0倍延伸する。この後必要に応じて、180〜220℃で0.5〜1.0秒間熱処理する。またフィルムの断面化度をより高くしたい場合には、熱処理時間を長くしたり、熱処理を行

また、ポリアミドとして、くり返し単位中のオ
ナレン基数とアミド基数の比 ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NCO}$) が 5
以上、好ましくは 7 以上の脂肪族ポリアミドを使
うのが、耐水性、耐塩水性、耐レソルト性など
の点から望ましい。またこの重合樹脂はアミドの
両末端(末端一コジンを除く)を含まない層の厚み
は、それぞれ 1 μm 以上、好ましくは 3 μm 以上
にすることが、耐水性、耐塩水性、耐レソルト
性などの点から望ましい。またこの重合樹脂はアミド

本発明のフィルムは上記のごとく、金属
ヘロゲン化物を含有する厚層ポリマーフィルム
とあればよいが、本発明のフィルムは既に金
属ヘロゲン化物を含有しない複合膜層用ポリマー
を被けた複合膜層フィルムとすることにより、本
発明のフィルムの特徴を、より一層発揮させるこ
とができる。この場合の複合膜層フィルムは、以
下種の、または一部延伸された本発明フィルム
の両面に、複合膜層用ポリマーを複合膜層し、必要
ならばその膜に塗布方向および／または延方向に延
伸して製造する。また必要に応じてアンコーコー
ト層を明用を施すに足るすてもよい。この場合の所
要しい複合膜層用ポリマーとしては、チオシロ、

ここでこの混合樹脂フィルムの特徴について説明するが、説明を簡便化するため、混合樹脂系ポリマーとしてアイオン610を用いた場合の一例を説明する。アイオン6式金属ハロゲン化物を所定量だけ添加した樹脂成物と金属ハロゲン化物を含まないアイオン610とを、それぞれ2合の割合で

に供給し、それぞれのポリマーを200〜300℃で溶解し、3層重合用アンプナーを通して、金属ヘロゲン化物を含むアクリロン6層が内層に、金属ヘロゲン化物を含むアクリロン610層が外層に成るよう2層の厚さをシート状に押し出しこれを30〜60℃に冷却して硬化せしめ重合フィルムを作る。この3層重合の重合フィルムを50〜140℃に成るよう加熱し、延伸速度 $10^1 \sim 10^2$ /分で長手方向に2.5〜4.5倍延伸する。この延伸フィルムを60〜140℃に加熱し、延伸速度 $1 \times 10^1 \sim 4 \times 10^2$ /分で短手方向に30〜50倍に延伸する。この必要に応じて、180〜220℃で2.5〜10秒間熱処理する。またフィルムの特品化度をより高くしたい場合には熱処理時間を長くしたり、硬化処理を行なつてもよい。

本発明の金属ヘロゲン化物を含むポリアイドフィルムは、金属ヘロゲン化物の組成とその含有量を適宜に規定することにより、金属ヘロゲン化物とポリアイドとの所望な相互作用によつて、

- イ ロン66、アイロン610、アイロン612、アイロン11、アイロン12、メチルシリレンアジバミドなどのポリアイドを用いることにより、耐ギヤ性、耐レトルト性、強度性をさらに優れたフィルムとすることが出来る。
- ロ 重合用ポリマーとして、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンを採用することにより、耐油性にさらに優れたフィルムとすることが出来る。

金属ヘロゲン化物を含むポリアイドフィルムに比べ、次のように特徴を有する。

- III 酸素、窒素、炭酸ガス、水蒸気、ヘリウム、アルゴンなどのガス透過性が極端に小さくなる（例えば、酸素透過性が、金属ヘロゲン化物を含むポリアイドフィルムの場合以下になる）。
- ロ フィルムの強くなり、後加工（印刷工程、包封工程など）での作業性が向上する。
- ロ 光学、ポリアイドは、生産性に最も優れている重合二硫化物法を用いてフィルム化することが極めて難しいポリマーであるが、金属ヘロゲン化物を含むことによつて、大々的に重合二硫化物法によるように成り、生産性を向上させることが出来る。

また、本発明のフィルムの外層に、金属ヘロゲン化物を含む層を設けた複合膜フィルムとすることにより、上記の効果を更に、さらに次のような効果を付与することが出来る。

- III 複合膜用ポリマーとして、アクリロン6、メチルシリレンアジバミド、アクリロン11、アクリロン12、メチルシリレンアジバミドなどのポリアイドを用いることにより、耐油性、耐レトルト性をさらに優れたフィルムとすることが出来る。

以上述べたように、本発明フィルムはポリアイドフィルムの特長を継承し、すなわち、強度性、耐熱性、透明性などを備うことと、上記のよう優れた特性を兼ね備えているので、次のような用途に広く用いられる。

- III 酸素による劣化や変質を防ぐための食品（メチルシリレン、脂質、みそなど）の包膜。
- ロ 高湿度環境（レトルト食品）の必要食品（野菜類、水産類、畜産類など）の包装。
- ロ 腐敗の防止を防ぐための食品や嗜好品（コーヒー、炭酸、果糖など）の包膜。
- ロ 酸化防止と強度性が共に要求される機械用品の包膜。

ここで本発明で用いている用語の説明、および特許の範囲と本発明とを以下の通り述べておく。

(III) フィルムの電気透過性

(a) 測定方法

エグジ・コントロール製造電気透過率測定器0.5-1.5μmの波長を使用し、温度20℃、相対湿度80%の状態で測定した。

(b) 評価基準

電気透過率が、もとよりアミドフィルム0.4以下になる場合、金属ヘロゲン化合物の増長があるとした。

IV フィルム中の金属ヘロゲン化合物含有量の測定
試料を電気分解装置を行なつて酸化した後、原子吸光法によつて金属を定量しその値から金属ヘロゲン化合物の量を算出した。

例1

本発明で金属ヘロゲン化合物含有量の表示に用いているセルとは、含有している金属ヘロゲン化合物のセルを、含有しているポリアミドの換り算し係数のセルで換した値に100を乗じた値である。

例2 金属の還元イオン化ポテンシャル

に換算し270℃でシート状に溶解抽出し、これを真面目に50℃でコントロールされたマスタイングドラムに送つて付着抽出し、厚さ170μmの金属膜フィルムを作った。

この金属膜フィルムを2.5μmの酸化フィルムストレーパーを用いて80℃で20秒間予熱した後、長手方向、短手方向それぞれ3倍ずつ同時に二重に伸ばした。この時の延伸速度は3000%/分であつた。延伸速度190℃で20秒間延伸装置を行なつた。このフィルムの酸化リチウム含有量を測定したところ、4.3%であり、添加量とほぼ同じであることを確認した。このようにして得られた二重延伸フィルムの電気透過性を測定した結果、15μmあたり、8%/μm、24%であつた。また酸化リチウムの添加量を0~20%の範囲で変更し、上記と全く同じ条件で二重延伸フィルムを作り、それらのフィルムの酸化リチウム含有量と電気透過性を測定した結果を、上記の図表と合わせて図1に示した。図1から酸化リチウムの含有量がある範囲にある場合のみ電気透

110457-185344(5)

透過率が小さくなる事が分かる。
金属状態の原子から電子1個を取り去るのに必要エネルギーと電圧を、数値としては、R. E. Wiegand, R. E. McDowell 等、特許第一、日本人、"酸化化" 上巻 p. 40~41 (1966) 電気化学同人に示されている値を採用した。

例3 金属イオンの価数

上記の表で、128に示されている値を採用した。これは R. E. Wiegand の1価金属の値から、イオンの電圧を考慮して換算した値である。

以下、本発明をより理解しやすくするため、比較例1例、実施例1を挙げて説明するが、これらに限定されるものではない。

実施例1

相対湿度24(98%湿度中、25℃で測定した値)のアイロン6パウダー(真レグアイロンの1001%)に酸化リチウム(酸化リチウム水酸化リチウム・炭酸リチウムをそのまゝ用いた)を40%添加して、ヘンシエルマターで十分に混合した後、二重延伸機を用いてガット状に溶解抽出してベレット化した。このベレットを付着

抽出が正しく小さくなる事が分かる。

実施例2

相対湿度34(98%湿度中、25℃で測定した値)のアイロン6ベレット(真レグアイロン・C-10217)に、酸化リチウム(酸化リチウム水酸化リチウム・炭酸リチウム)を9.0%添加してヘンシエルマターで十分に混合した後、二重延伸機を用いて、280℃でガット状に溶解抽出してベレット化した。このベレットを1台の付着機に収容し、285℃で溶解させ、もう一台の付着機に相対湿度 $\frac{2.5}{2001}$ (98%湿度中、25℃で測定した値)のアイオン $\frac{410}{2001}$ ベレット(真レグアイロン・C-10217)を収容し、270℃で溶解させた。これらの溶解液を、酸化リチウムを含むアイオン6層が内層に、含まないアイオン6層が外層になるような3層のシート状に溶解抽出し、真面目に50℃でコントロールされたマスタイングドラムに付着抽出し190μmの金属膜フィルムを作った。外層の酸化リチウムを含むアイオン $\frac{410}{2001}$ の厚みは、それぞれ3μmずつであ

つた。この正置性フィルムを70℃で予熱し、紫外線照射で加熱しつつ、長手方向に2倍延伸した。この延伸は2倍ロールの速度で行なわれ、延伸速度は10⁴分/分であった。延伸後は20℃の室内ロールを1つて急冷し一軸延伸フィルムを得た。

このフィルムをスチンチンに送り込み、10℃で延伸しつつ短方向に4倍延伸した。延伸速度は5×10⁴分/分とした。次いで195℃で0.5秒間加熱固定した後、同じ速度でフィルムを元の5倍延伸させて短方向に延伸し、次いで再び短方向に1.5倍間加熱固定した後、最後に延伸して二軸延伸三層フィルムを作った(フィルム厚みは中間層が9μ、両外層が各0.3μ、計15μであった)。このフィルムの中層層における還元ナトリウム含有量は0.4μであった。このフィルム中の還元性を測定したところ、3層延伸フィルム全体として、15μあたり2.8e/v、2.4e/vであり、全量ヘロゲン化物を含まない15μのナイロン6フィルムより若干小さい値を示した。

また、このフィルム中の還元性物質の還元速度は15μあたり1.25e/v、2.4e/vであり、還元性物質による還元速度の増大や、フィルム中の還元等ほとんど見られなかった。ただし還元性物質とは120℃のステアム蒸気中で5分間処理することを意味する。

表1. 比較例1～5

表1. 比較例2の還元ナトリウム代替に、還元ナトリウム(還元性物質還元ナトリウム・還元性物質)を20μに添加して、表1. 2と同様に、還元ナトリウムを含むナイロン6層が両外層、還元ナトリウムを含まないナイロン6層が中間層となるような3層延伸の二軸延伸フィルムを作った(フィルム厚さは表1. 2と同じ)。このフィルムの中層層における還元ナトリウム含有量は0.5μであり、還元速度は、3層延伸フィルム全体として、15μあたり2.7e/v、2.4e/vと、小さい値を示した。またこのフィルム中の還元性物質の還元速度は15μあたり2.5e/v、2.4e/vであり、還元性物質による還元速度

や、フィルム中の還元等ほとんど見られなかった。

しかし、中間層の還元性物質の含有量を表1. 2の比較例1～5のようにした場合のフィルムは、表1. 2に示したように還元速度を小さくすることができなかった。

表 1 例

例	中 間 層 材 料 組 成			外 層 材 料	還元速度 (e/v)
	ナイロン6	還元ナトリウム (μ)	還元性物質 (μ)		
例1	ナイロン6	還元ナトリウム	4.5	ナイロン610	3.5
比較例1	ナイロン6	還元ナトリウム	15.0	ナイロン610	9.5
2	ナイロン6	還元ナトリウム	0.2	ナイロン610	10.0
3	ナイロン6	還元ナトリウム	6.6	ナイロン610	10.0
4	ナイロン6	還元ナトリウム	4.5	ナイロン610	10.0
5	ナイロン6	なし	0	ナイロン610	10.0

(注) 還元速度の単位、中間層に還元性物質を含まない時、すなわち、ナイロン6のみ
の還元速度は10.0とし、その割合で示した。

実験例4、5、比較例4、7

実験例3の3層複合膜用フィルム（厚み0.5mm）を、中間層を11μm、両外層を各々2μmに改変し、主成分原料をアイオン12（真レド・アライン・CM-5051 PX-2）に改変した二層複合フィルム（実験例4）を作った。この3層複合膜用フィルム（中間層における塩化カルシウム含有量は45wt%であり、膜透過率は3層複合膜用フィルム全体として、15μmあたり27%/d、2400という小さい値を示した。またこのフィルム（0.5mm厚）の膜透過率は18%/d、2400であった。

また、実験例3の3層複合膜用フィルム（厚み0.5mm）を、中間層を13μm、両外層を1μmに改変した二層複合フィルム（実験例5）を作り、それぞれの特性を算出して示した。しかし、中間層の塩化カルシウム含有量を算出すると比較例4、7のように改変した時のフィルムは、算出されたように膜透過率を小さくすることができなかつた。

実験例57-125349(7)

実験例	中間層原料	両外層原料	中間層厚み(μm)	両外層厚み(μm)	膜透過率(%)	膜透過率(%)
実験例4	アイオン12	アイオン12	45	2	27	15
実験例5	アイオン12	アイオン12	45	1	27	15
比較例4	アイオン12	アイオン12	45	2	27	15
比較例7	アイオン12	アイオン12	45	2	27	15

実験例5

原料組成4.2（90%重量中、2.5%で規定した）のアイオン12（真レド・アライン・CM-1041）に、塩化カルシウム（和光純工業塩化カルシウム・試薬特級）を40wt%添加して、ヘンシェル（サター）で十分に混合した後、二層射出機を用いてダクト状に射出してペレット化した。このペレットを射出機に供給し280℃でシート状に射出し、膜厚150μmでコントロールされたままスタンダードで乾燥させた。200μmの二層複合フィルムを作った。この二層複合フィルムを40℃で予熱し、外層をヒーターで加熱しつつ、長さ方向に30倍延伸した。この延伸は2層ロールの間に進行を行い、延伸速度は10%/分であった。延伸速度に20%の延伸ロールを3つ付けて延伸し二層複合フィルムを得た。このフィルムをスタンダードで延伸し、90℃で加熱しつつ長さ方向に4.5倍延伸した。延伸速度は5%/分とした。195℃で0.5秒間加熱処理した後、同じ温度でフィルム

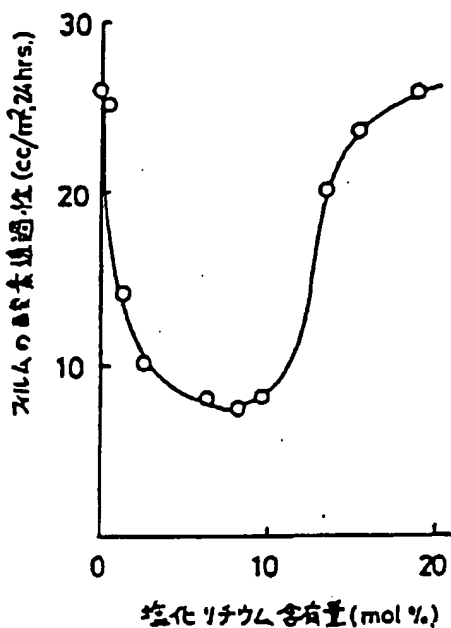
を元の3層構造に戻して乾燥処理し、改めて再度膜厚150μmに調整した後、再度二層射出機で二層複合フィルムを作った。このフィルム中の塩化カルシウム含有量は35wt%であり、膜透過率は15μmあたり11%/d、2400であり、もとのアイオン12二層複合フィルムより、はるかに小さい値を示した。

4. 図面の簡単な説明

図1は、実験例1で作った二層複合フィルム（厚み150μm）の塩化カルシウム含有量と膜透過率との関係を示す図である。

発行所 真レド・アライン・CM-5051 PX-2

第1図



115457-185349(8)

手 続 書

昭和 67 年 月 日

57.6.1

特許庁長官 審判官 大 臣

1 事件の表示

昭和54年特許第 54372 号

2 発明の名称

低減用ポリアクリルアミド

3 発明をする者

発明者 佐藤 健一

住 所 東京都中央区日本橋区本町2丁目2番地

名 称 (315) 互 換 式 公 社

代表取締役 伊 藤 正 男



4 発明の目的

5 発明の要旨

6 発明の概要

明細書の「発明の概要」の欄

7 発明の利益



III 明細書 第10頁8行目

「ヘキサメチレン」を「ポリヘキサメチレン」と修正する。

IV 同 第10頁10行目

「ポリアクリルアミド」を「ポリアクリルアミド」で修正する。

V 同 第11頁2行目

「アゾブロー」を「アゾブロー」で修正する。

VI 同 第15頁2行目

「ノリノリ」を「ポリノリノリ」で修正する。

VII 同 第15頁4行目

「OZ-TR」を「OZ-TR」で修正する。

VIII 同 第18頁15行目

「CW-2001」を「CW-2001」で修正する。

TRANSLATION

- (19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)
(12) Official Gazette for Kokai Patent Applications (A)
(11) Japanese Patent Application Kokai Publication No. S57-185349
(51) Int. Cl.² Ident. Symb. JPO File No.

C 08 L 77/00		6820-4J
C 08 K 3/16	CAM	6911-4J

- (43) Kokai Publication Date: November 15, 1982
Number of Inventions [1]
Request for Examination: Not submitted
(Total of 8 pages in the original Japanese)
-

(54) Polyamide Film For Packaging

- (21) Application Filing No.: S56-54372
(22) Application Filing Date: April 13, 1981
(72) Inventors: Koichi Abe, Toray Industries, Inc., Shiba Plant,
1-1 Sonoyama 1-chome, Ohtsu City

Kenichi Kawakami, Toray Industries, Inc., Shiba Plant,
1-1 Sonoyama 1-chome, Ohtsu City

Toshiya Yoshii, Toray Industries, Inc., Shiba Plant
1-1 Sonoyama 1-chome, Ohtsu City

(71) Applicant: Toray Industries, Inc.
Nihonbashi Muromachi-cho 2-chome
Chuo-ku, Tokyo

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

Polyamide Film for Packaging

2. Claim

Polyamide film for packaging containing 1.0-13.0 mol% of at least one type of metal halide.

3. Brief Description of the Invention

The present invention relates to metal halide-containing polyamide films with low gas permeability for use in packaging.

Films formed from polyamides such as poly(ϵ -caprolactam), poly(hexamethyleneadipamide) and the like possess outstanding properties such as tensile strength, tenacity, heat resistance, and the like, and moreover, they are widely used in food packaging and the like, due to their low gas permeability for oxygen and the like. However, greater reductions in oxygen permeability are needed to further extend the storage time for foods and the like.

Heretofore, films produced by coating the surface of polyamide films with low oxygen-permeable polymers typified by polyvinylidene chloride, and films produced by forming composite layers of a saponification product of an ethylene-vinyl acetate copolymer with low oxygen permeability on a polyamide, have been known means for dealing with the above-described needs, but such films have the drawback that when they are treated with a high-temperature sterilization process such as boiling, retorting, or high retorting, not only do the films whiten and swell, but also, the gas permeability of oxygen and the like increases.

Furthermore, such films have the drawback that the productivity becomes quite poor due to the fact that operations such as coating and laminating of different types of polymers are required in the manufacturing process.

The object of the present invention is to eliminate said drawbacks of the prior art, by providing polyamide films with low gas permeability for oxygen, nitrogen, hydrogen, helium, argon, and the like, and specifically, low gas permeability of $\frac{1}{2}$ or less than that of the original polyamide film, without losing the useful properties possessed by polyamide films for packaging films, that is to say, heat resistance, tenacity, transparency, printability, laminatability, and the like.

That is to say, in order to achieve said objective, the present invention possesses the following constitution, namely, that it is characterized in being a polyamide film for packaging containing 1.0-13.0 mol% of at least 1 metal halide.

In the present invention, if the amount of metal halide in the polyamide is not 1.0 mol% or more, and preferably 4.0 mol% or more, the effect of gas permeability reduction is not realized. Furthermore, if the amount of metal halide exceeds 13.0 mol%, the gas permeability rapidly increases. If the polyamide contains 2 or more metal halides, the total metal halide content must be within the above-mentioned range.

In the present invention, the metal halogens added to the polyamide refer to compounds formed from the following elements.

That is to say, the metals refer to any elements selected from Group I A to Group VII A, Group I B to Group IV B, and Group VIII of the Periodic Table, and the halogens refer to any elements selected from Group VII of the Periodic Table.

Advantageous metal halides for use in the present invention possess the following properties:

- (1) At least 1 of the metals in the metal halide shall have a primary ionization potential of 10 eV or lower.

- (2) If the metals forming the metal halide are only from Group I A, the ionic crystal radius of at least 1 of the metals shall be 0.9 or less.

Typical examples of metal halides used in the present invention are given below, but of course, the present invention is not limited thereto.

- (1) Magnesium chloride, magnesium bromide, magnesium iodide, calcium chloride, calcium bromide, and strontium chloride.
- (2) Lithium chloride, lithium bromide, and lithium iodide.
- (3) Cobalt chloride, copper chloride, zinc chloride, cobalt bromide, zinc bromide, and nickel chloride.
- (4) Beryllium chloride, lanthanum chloride, cerium chloride, molybdenum chloride, and chromium chloride.
- (5) Copper bromide and manganese chloride.
- (6) Calcium lithium chloride, aluminum sodium chloride, and magnesium sodium chloride.

It should be noted that when 2 or more types of metal halides are used, any desired combination thereof may be selected.

The polyamide used in the present invention can be an aliphatic polyamide such as Nylon-6, Nylon-66, Nylon-11, Nylon-12, and the like, and copolymers thereof, an aromatic polyamide such as polyhexamethyleneisophthalamide, polyhexamethylene (isophthalamide/terephthalamide) copolymer, poly(*m*-xylyleneadipamide, poly(*m*-xylylene/*p*-xylylene)adipamide, and the like. Examples of particularly advantageous polyamides include Nylon-6, Nylon-66, Nylon-6/66 copolymer (within a copolymer weight ratio range of 95/5 and 80/20), polyhexamethyleneisophthalamide, poly(*m*-xylyleneadipamide), and the like. Of course, these can be used individually, or 2 or more components can be blended, for example, a blend of Nylon-6 and poly(*m*-xylyleneadipamide), so as to use a blend of an aliphatic polyamide and an aromatic polyamide.

The configuration of the film of the present invention can be an undrawn film, a monoaxially drawn film, or a biaxially drawn film, but a biaxially drawn film is particularly advantageous. It should be noted that the film of the present invention can be a film that is applied to another substrate.

The process for producing the film of the present invention is described next, but the present invention is not necessarily limited thereto.

The method for adding the metal halide to the polyamide can be to add the metal halide before polymerizing the polyamide, during polymerization, or after polymerization, or to mix the metal halide with polyamide powder or pellets.

Furthermore, it is also possible to use a process whereby an undrawn, monoaxially drawn, or biaxially drawn film of polyamide produced from polyamide powder or pellets is immersed in a solution of the metal halide. It should be noted that a variety of additives (e.g. talc, silica, calcium stearate, ethylenebis(stearylamide), and the like) can be added, as needed.

Following is an example where Nylon-6 is used as the polyamide. A composition where only a specified quantity of metal halide is added to Nylon-6 and the composition is melt-extruded in sheet form at 260-300°C, and after hardening this by cooling it to 30-80°C, an undrawn film is produced. Next, the undrawn film is heated to 50-140°C, and drawn 2.5-4.5-fold in the longitudinal direction at a drawing speed of 10^4 - 10^6 %/minute. This monoaxially drawn film is heated to 60-140°C, and then drawn 3.0-5.0-fold in the transverse direction at a drawing speed of 1×10^5 to 4×10^4 %/minute. After this, as needed, heat treatment is carried out at 180-220°C for 0.5-10 seconds. Furthermore, in cases where a higher degree of film crystallinity is desired, the heat treatment time can be extended, and wet-heat treatment can be implemented. The above discussion relates to cases where drawing is done in the longitudinal direction and in the transverse direction, but the sequence can be reversed, or lengthwise and transverse drawing can be carried out simultaneously. The resulting biaxially drawn film can of course be subjected to the publicly known corona discharge treatment (in air, in nitrogen, in oxygen gas, and the like) or flame treatment.

The constitution of the film of the present invention can be such that a single layer of polyamide film contains a metal halide, as recited above, but the advantageous effects of the invention can be even better realized by producing a composite laminate film provided with a polymer layer for composite lamination that does not contain the metal halide on both sides of the film of the present invention. In this case, the composite laminate film is produced by the composite lamination of a polymer for composite lamination onto both sides of the film of the present invention which is undrawn or monoaxially drawn, and which can be subsequently drawn in the longitudinal direction and/or in the transverse direction, as needed. Furthermore, an anchor coat adhesive layer can be sandwiched in between as needed. In this case, advantageous polymers for composite lamination include Nylon-6, Nylon-66, Nylon-610, Nylon-612, Nylon-11, Nylon-12, poly(*m*-xylyleneadipamide), and other polyamides, polyethylene, polypropylene, and other polyolefins, "Admer" (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), "Surlyn" (Du Pont), "Moldex" (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), and other modified polyolefins, but polyamides are most advantageous in light of productivity factors at the time of film fabrication such as film layer yield.

Furthermore, from the standpoint of water resistance, oil resistance, retort resistance, and the like, it is desirable to use an aliphatic polyamide with a methylene group/amide group ratio (CH_2/NHCO) of 5 or higher, and preferably 7 or higher in the repeating unit. Furthermore, the thickness of the two outer layers (layers not containing a metal halide) of the composite laminate film should be at least $1\ \mu$ each, and preferably at least $3\ \mu$ each, from the standpoint of water resistance, oil resistance, retort resistance, and the like. Furthermore, the thickness composition ratio of the composite laminate film is the ratio of the layer (A) containing the metal halide and the layer (B) without the metal halide, and A/B is advantageously established as follows, based on the type of polyamide containing the metal halide. That is to say, when the polyamide of the inner layer is an aliphatic polyamide such as Nylon-6, Nylon-66, and the like, the ratio A/B should be 1 or higher, and preferably 2.3 or higher, and when the polyamide is an amorphous aromatic polyamide such as hexamethylene isophthalamide, the ratio A/B should be 0.4 or higher, and preferably 1 or higher, and if the polyamide is an amorphous polyamide such as *m*-xylylene adipamide, A/B

should be 0.1 or higher, and preferably 0.4 or higher, and if the ratios are set in this manner, it is advantageous from the standpoint of gas permeability.

The process for producing composite laminate films is described here, and in order to simplify the explanation, an example is given of the case where Nylon-610 is used as the polymer for composite lamination. A composition with only a specified quantity of metal halide added to Nylon-6 and Nylon-610 that does not contain a metal halide are respectively delivered to 2 extruders, and each polymer is melted at 260-300°C, and passed through a 3-layer composite azoexter, extruding a 3-layer melt into sheet form so as to form an inner layer of Nylon-6 containing a metal halide and two outer layers of Nylon-610 without a metal halide, and this is cooled to 30-80°C, forming an undrawn film. This undrawn film with a 3-layer structure is heated to 50-140°C, and then drawn 2.5-4.5-fold in the longitudinal direction at a drawing speed of 10^4 – 10^6 %/minute. This monoaxially drawn film is heated to 60-140°C, and drawn 3.0-5.0-fold in the transverse direction at a drawing speed of 1×10^5 to 4×10^4 %/minute. Heat treatment can be carried out subsequently for 0.5-10 seconds at 180-220°C as needed. Furthermore, if a further increase in the degree of crystallinity of the film is desired, the heat treatment time can be extended, and wet-heat treatment can be implemented.

The metal halide-containing polyamide film of the present invention possesses the following characteristics, in comparison with polyamide films that do not contain metal halides, due to the fact that the type of metal halide and the quantity thereof are strictly specified, and due to the special interaction of the metal halide and the polyamide.

- (1) Dramatically reduced gas permeability of oxygen, nitrogen, carbonic acid gas, hydrogen, helium, argon, and the like (for example, the oxygen permeability is $\frac{1}{2}$ or less than that of polyamide film that does not contain a metal halide);
- (2) Increased film nerve and enhanced workability in post-processing (printing, packaging, and the like);
- (3) Polyamides are by nature very difficult polymers to form into films using sequential biaxial drawing, which is the most outstanding

method from the standpoint of productivity, but the addition of metal halides makes it possible to implement biaxial drawing easily, thereby making it possible to increase productivity.

Furthermore, due to the fact that a composite laminate film is produced such that the outer two layers of the film of the present invention are provided with a layer without a metal halide, so that in addition to the above-mentioned advantageous effects, the following advantageous effects are provided:

- (1) A film with even greater oil resistance, retort resistance, and tenacity can be produced, due to the use of a polyamide such as Nylon-6, Nylon-66, Nylon-610, Nylon-612, Nylon-11, Nylon-12, *m*-xylylene adipamide, and the like as the polymer for composite lamination.
- (2) A film with even greater moisture permeation-resistance can be produced, due to the use of a polyolefin such as polypropylene, and the like, as the polymer for composite lamination.
- (3) A film with outstanding moisture permeation-resistance and heat-sealing properties can be produced, due to the use of "Admer" (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.) or "Surlyn" (Du Pont), and the like as the polymer for composite lamination.

As described above, the film of the present invention combines the above-mentioned outstanding properties without losing the useful properties of polyamide films, e.g. tenacity, heat resistance, transparency, and the like, and can therefore be widely used in the following applications:

- (1) Packaging for medicines and foods (snack foods, candies, bean paste, etc.) to prevent degradation or alteration by oxygen;
- (2) Packaging for foods (livestock products, seafood, dairy products, etc.) requiring high-temperature sterilization (retorting);
- (3) Packaging for foods and luxury items (coffee, green tea, laver, etc.) to prevent dispersion of the flavor;

- (4) Packaging for machine parts that require both rust prevention and strength.

The terminology used in the description of the present invention, as well as the methods of measurement and criteria for evaluation of properties are given below.

- (1) Oxygen permeability of the film

- (a) Method of measurement

Using the oxygen permeability measuring device model OX-TRN 100 manufactured by Modern Control Co., measurements are carried out at a temperature of 20°C and relative humidity of 0%.

- (b) Criteria for evaluation

In cases where the oxygen permeability is $\frac{1}{2}$ or less that of the original polyamide film, the effect of the metal halide is exhibited.

- (2) Measurement of the metal halide content of the film

After subjecting the specimen to dry incineration and forming a solution, the metal is quantified by atomic absorption spectrometry, and the metal halide content is computed from this value.

- (3) Mol%

The mol% used in expressing the metal halide content in the present invention is the number of moles of the metal halide content divided by the number of moles of repeating units of

the polyamide content, multiplied by 100.

(4) Primary ionization potential of the metal

Defined as the energy required to remove one electron from an atom in the ground state, and numerical values are given in B.E. Douglas and D.H. McDaniel, Inorganic Chemistry, vol. 1, p. 40-21 (1968) as cited in the Japanese translation by Yoichi Niimura and Jinzai Hidaka.

(5) Crystal radius of metal ion

The value given on p. 128 of the above-mentioned reference work is used. This value is converted from L. Pauling's univalent radius, taking into consideration the charge of the ion.

In order to make the present invention more readily understandable, Comparative Examples and Working Examples are given, but the present invention is not limited thereto.

Working Example 1

To a Nylon-6 powder (Toray Nylon powder 1001 P) with relative viscosity 2.4 (measured at 25°C in 98% sulfuric acid) was added 6.8 mol% of lithium chloride (Kanto Kagaku Co., anhydrous lithium chloride, special grade chemical), and these were thoroughly mixed with a Henschel mixer, after which the mixture was melt extruded using a biaxial extruder to form a gut-like configuration, and then formed into pellets. These pellets were delivered to an extruder and melt extruded at 270°C to form a sheet. This sheet was wound around a casting drum with the surface temperature controlled to 50°C, and then cooled and solidified to form an undrawn film with a thickness of 170 μm .

After pre-heating this undrawn film at 80°C for 20 seconds with a T.M.

Long Co. film stretcher, it was biaxially drawn simultaneously in the longitudinal direction and in the transverse direction at 3-fold increments each. The drawing speed at this time was 3,000 %/minute. Directly after drawing, heat treatment under tension was carried out at 190°C for 20 seconds. When the lithium chloride content of this film was measured it was found to be 6.3 mol%, almost identical to the quantity added. When the oxygen permeability of the resulting film was measured, it was found to be 8 cc/m² per 15 µm over 24 hours. Furthermore, the amount of lithium chloride that was added was changed to a range of 0-20 mol%, and a biaxially drawn film was produced under exactly the same conditions as above, and the results of measurement of the lithium chloride content and oxygen permeability of these films were combined with the above-mentioned results and given in FIG 1. FIG. 1 shows that oxygen permeability is significantly reduced only when the lithium chloride content is within a certain range.

Working Example 2

To Nylon-6 pellets (Toray "Amiran" CM-1021T) with relative viscosity 3.4 (measured at 25°C in 98% sulfuric acid) was added 9.0 mol% of lithium chloride (Kanto Kagaku Co., anhydrous lithium chloride, special grade chemical), and these were thoroughly mixed with a Henschel mixer, after which the mixture was melt extruded using a biaxial extruder, and then formed into pellets. These pellets were delivered to an extruder and melt extruded at 280°C to form a gut-like configuration, and then formed into pellets. These pellets were delivered to an extruder, melted at 285°C and Nylon-6 pellets (Toray, "Amiran" CM-1021T) with a relative viscosity of 3.4 (measured at 25°C in 98% sulfuric acid) were delivered to another extruder, and melted at 270°C. These molten polymers were co-extruded to form a 3-layer sheet with an inner layer of Nylon-6 containing lithium chloride, and two outer layers without Nylon-6, using a casting drum with the surface temperature controlled to 50°C, to cool and solidify them to form an undrawn film with a thickness of 190 µm. The thickness of the Nylon-6 layers without the outer layer of lithium chloride were each 38 µm. This undrawn film was pre-heated at 70°C, and, while heating with an IR heater, it was drawn in the longitudinal direction 3.2-fold. Drawing was carried out using 2 sets of rollers at different speeds, and the drawing speed was 10⁵ %/minute. Immediately after drawing, the film was wound around a quick-cool roller at 20°C and quick-cooled, resulting in a monoaxially

drawn film.

This film was delivered to a tenter and drawn transversely 4.0-fold while heating to 100°C. The drawing speed was 5×10^3 %/minute. Then, after thermal setting under tension at 195°C for 0.5 seconds, the film width was relaxation heat treated by imparting a 5% relaxation to the original width, and after thermal setting under tension again at the same temperature for 1.5 second, it was gradually cooled to room temperature, resulting in a biaxially drawn 3-layer film (the thickness of the intermediate layer was 9 μm , and the thickness of the 2 outer layers was 3 μm each, for a total film thickness of 15 μm). The lithium chloride content of the intermediate layer of the film was 8.0 mol%. The oxygen permeability of this film was 9.8 cc/m² per 15 μm over 24 hours for the entire 3-layer composite film, which is a much lower value than that for 15 μm Nylon-6 film that does not contain metal halide. After retort treatment of this film, the oxygen permeability was 10.5 cc/m² per 15 μm over 24 hours so there was almost no increase in oxygen permeability and almost no film whitening due to retort treatment. It should be noted that retort treatment refers to treatment for 5 minutes at 120°C under steam vapor pressure.

Working Example 3 and Comparative Examples 1-5

7.0 mol% of calcium chloride (Kanto Kagaku Co., anhydrous calcium chloride, special grade chemical) was added instead of the lithium chloride of Working Example 2, and, as in Working Example 2, a 3-layer biaxially drawn film was produced so that the Nylon-6 inner layer contained calcium chloride and the two outer layers contained Nylon-610 layers without calcium chloride. (The film thickness was as in Working Example 2). The calcium chloride content of the intermediate layer of the film was 6.5 mol%, and the oxygen permeability was 8.7 cc/m² per 15 μm over 24 hours for the entire 3-layer composite film. Furthermore, after retort treatment, the oxygen permeability of the film was 9.5 cc/m² per 15 μm over 24 hours, so there was almost no reduction in performance or film whitening due to retort processing.

However, it was not possible to reduce the oxygen gas permeability of the films of Comparative Examples 1-5 with the intermediate layer additive types and quantities given in Table 1.

Table 1

	Intermediate Layer			Outer-layer Material	Oxygen Permeability
	Polymer	Additive	Mol%		
Working Ex.3	Nylon-6	Calcium chloride	6.5	Nylon-610	33
Comp. Ex. 1	Nylon-6	Calcium Chloride	15.0	Nylon-610	93
Comp. Ex. 2	Nylon-6	Calcium chloride	0.2	Nylon-610	100
Comp. Ex. 3	Nylon-6	Calcium sulfate	6.6	Nylon-610	100
Comp. Ex. 4	Nylon-6	Titanium oxide	6.5	Nylon-610	100
Comp. Ex. 5	Nylon-6	None	0	Nylon-610	100

Note: The oxygen permeability of the product that does not contain any additive in the intermediate layer, i.e., that only contains Nylon-6 is referenced as 100.

Working Examples 4 and 5; Comparative Examples 6 and 7

The thickness configuration of the 3-layer composite laminate film of Working Example 3 was modified so that the intermediate layer had a thickness of 11 μm , and the two outer layers had a thickness of 2 μm each, and the outer-layer material was changed to Nylon-12 (Toray, "Amiran" CM-5051 FX-2), and a biaxially drawn film (Working Example 4) was produced. The calcium chloride content of the intermediate layer of this 3-layer composite laminate film was 6.5 mol%, and the oxygen permeability was a low 7.7 cc/m² per 15 μm over 24 hours for the entire 3-layer composite laminate film. After this film was subjected to retort treatment, the oxygen permeability was 8.8 cc/m² over 24 hours.

Furthermore, the thickness configuration of the 3-layer composite laminate film of Working Example 3 was modified so that the intermediate layer was 13 μm and the two outer layers were 1 μm each, and a biaxially drawn film (Working Example 5) was produced, and possessed the properties given in Table 2. However, as shown in Table 2, it was not possible to reduce the oxygen permeability of the films with the

intermediate layer additives and contents of Comparative Example 6 and 7 given in Table 2.

Table 2

	Intermediate Layer (A)			Outer Layer (B)	Thickness Ratio B/A/B (μm)	Oxygen Permeability	
	Polymer	Additive	Mol%			Before retort process	After retort process
Act. Ex. 4	Nylon-6	Calcium chloride	6.5	Nylon-12	2/11/2	30	34
Act. Ex. 5	Nylon-6	Calcium chloride	6.5	Nylon-12	1/13/1	25	38
Comp. Ex. 6	Nylon-6	Calcium carbonate	6.5	Nylon-12	2/11/2	100	160
Comp. Ex. 7	Nylon-6	Calcium carbonate	6.5	Nylon-12	1/13/1	100	160

Comparative Example 5

To Nylon-6 pellets (Toray "Amiran" CM-1041) with relative viscosity 4.2 (measured at 25°C in 98% sulfuric acid) was added 4.0 mol% of strontium chloride (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., anhydrous strontium chloride, special grade chemical), and these were thoroughly mixed with a Henschel mixer, after which the mixture was melt extruded using a biaxial extruder, and then formed into pellets. These pellets were delivered to an extruder and melt extruded at 280°C to form a sheet, and cooled and solidified with a casting drum with the surface temperature controlled to 50°C, forming an undrawn film 200 μm thick. This undrawn film was pre-heated at 60°C, and, while heating with an IR heater, it was drawn in the longitudinal direction 3.0-fold. Drawing was carried out using 2 sets of rollers at different speeds, and the drawing speed was 10⁵ %/minute. Immediately after drawing, the film was wound around a quick-cool roller at 20°C and quick-cooled, resulting in a monoaxially drawn film.

This film was delivered to a tenter and drawn transversely 4.5-fold while heating to 90°C. The drawing speed was 5×10^3 %/minute. Then, after thermal setting under tension at 195°C for 0.5 seconds, the film width was relaxation heat treated by imparting a 5% relaxation to the original width, and after thermal setting under tension again at the same temperature for 1.5 second, it was gradually cooled to room temperature, resulting in a biaxially drawn film. The strontium content of this film was 3.5 mol%, the oxygen permeability was 11 cc/m² per 15 µm over 24 hours, which is much lower than the original Nylon-6 biaxially drawn film.

4. Brief Description of the Drawings

FIG. 1 is a graph showing the relationship between oxygen permeability and lithium chloride content of the monolayer biaxially drawn film with thickness 15 µm produced in Working Example 1.

FIG. 1

AMENDMENT OF PROCEEDINGS

June 21, 1982

To: The Commissioner of the Japanese Patent Office, Kazuo Wakasugi

1. Case Identification

Japanese Patent Application No. 54372 for the year 1981

2. Title of the Invention

Polyamide Film for Packaging

3. Party Filing the Amendment

Relationship to the Case: Patent Applicant

Address: 2 Nihonbashi Muromachi 2-chome, Chuo-ku, Tokyo

Name: (315) Toray Industries, Inc.

Chief Executive Officer: Masahiro Itoh [official seal]

4. Date of Amendment Directive

Voluntary amendment

5. Number of inventions added by the amendment

None

6. Object of the Amendment

"Detailed Description of the Invention" portion of the Specification

7. Content of the Amendment

[JPO stamp bearing the date 6/21/1982]

- (1) Page 10 line 8 of the Specification [page 6 line 27 of this translation]
"hexamethylene" is amended to "polyhexamethylene"
- (2) Page 10 line 10 of the Specification [page 6 line 29 of this translation]
"*m*-xylylene" is amended to "poly(*m*-xylylene"
- (3) Page 11 line 2 of this Specification [page 6 line 39 of this translation]
"azopter" is amended to "adapter"
- (4) Page 13 line 2 of this Specification [page 8 line 2 of this translation]
"*m*-xylylene" is amended to "poly(*m*-xylylene"
- (5) Page 15 line 4 of this Specification [page 9 line 6 of this translation]
"OX-TRN" is amended to "OX-TRAN"

(6) Page 18 line 13 of this Specification [page 11 line 3 of this translation] "CM-2001T" is amended to "CM-2001"

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.